

## Process for the production of aromatic olefines

**Patent number:** EP0719758

**Publication date:** 1996-07-03

**Inventor:** HERRMANN WOLFGANG A PROF DR (DE); FISCHER JAKOB (DE); ELISON MARTINA (DE); KOECHER CHRISTIAN (DE)

**Applicant:** HOECHST AG (DE)

**Classification:**

- **international:** C07C67/343; C07C69/738; C07C69/734; C07C69/618; C07C205/56; C07C41/30; C07C43/243; C07C45/68; C07C49/794; C07C49/217; C07C49/255; C07C205/06; C07C47/548; C07C49/796

- **european:** B01J31/18B; B01J31/22C; C07B37/04; C07C17/266; C07C41/30; C07C45/68; C07C67/343; C07C205/06; C07C205/56

**Application number:** EP19950120589 19951227

**Priority number(s):** DE19944447068 19941229

**Also published as:**

US5703269 (A1)  
JP8231438 (A)  
FI956237 (A)  
DE4447068 (A1)  
EP0719758 (B1)

**Cited documents:**

EP0103544  
WO9301173

[Report a data error here](#)

### Abstract of EP0719758

Prod'n. of mono-, di- or poly-functional aromatic olefins is effected by reacting haloaromatic cpds. with olefins at 20-220 degrees C in the presence of a Pd complex catalyst of formula: (LaPdbXc)<n>An (I) X = a charged or uncharged mono- or poly-dentate ligand co-ordinated to Pd; L = a carbene ligand of formulae (II)-(V) co-ordinated to Pd: R1-R6 = opt. sulphonated 1-7C alkyl, 5-18C alicyclic, 2-5C alkenyl, 6-14C aryl or 7-19C aralkyl gps.; or R3-R6 may also be H; or R3+R4 and R5+R6 = opt. sulphonated 3-7C divalent gps.; or R1, R2, R4 or R6 may form a ring with X; Y = a satd. or unsatd. 1-4C alkylidene gp. or a dialkylsilylene or tetraalkyldisilylene gp.; A = an anion; b = 1-3; a = 1 to 4b; c = 0 to 4b; n = 0-6.

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 719 758 B1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
30.12.1998 Patentblatt 1998/53

(21) Anmeldenummer: 95120589.7

(22) Anmeldetag: 27.12.1995

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C07C 67/343, C07C 69/738,  
C07C 69/734, C07C 69/618,  
C07C 205/56, C07C 41/30,  
C07C 43/243, C07C 45/68,  
C07C 49/794, C07C 49/217,  
C07C 49/255, C07C 205/06,  
C07C 47/548, C07C 49/796

## (54) Verfahren zur Herstellung aromatischer Olefine

Process for the production of aromatic olefines

Procédé de préparation d'oléfines aromatiques

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU NL PT  
SE

(30) Priorität: 29.12.1994 DE 4447068

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
03.07.1996 Patentblatt 1996/27

(73) Patentinhaber: Celanese GmbH  
60439 Frankfurt (DE)

## (72) Erfinder:

- Herrmann, Wolfgang A., Prof. Dr.  
D-85354 Freising (DE)
- Fischer, Jakob  
D-85414 Kirchdorf (DE)
- Elison, Martina  
D-80798 München (DE)
- Köcher, Christian  
D-80805 München (DE)

## (56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 103 544 WO-A-93/01173

EP 0 719 758 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung aromatischer Olefine mit neuartigen Palladium-Katalysatoren, die als besonderes Merkmal Carben-Liganden aus der Heterocyclen-Reihe aufweisen.

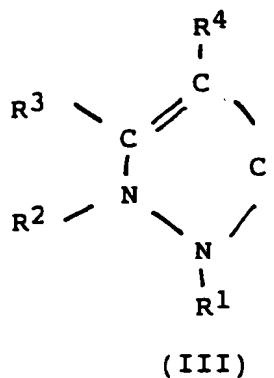
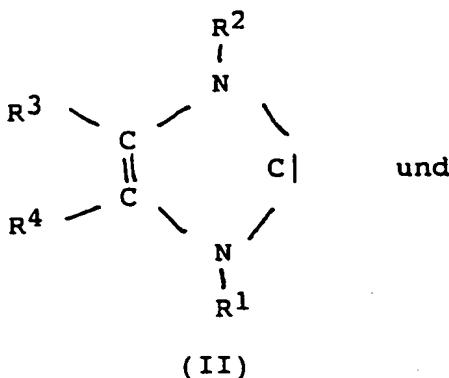
5 Aromatische Olefine, insbesondere Zimtsäurederivate, Styrole, Stilbene, haben technische Bedeutung als Feinchemikalien, als Ausgangsstoffe für Polymere, als UV-Absorber und als Vorprodukte für pharmazeutische Wirkstoffe. Eine häufig angewandte Methode zu ihrer Synthese ist die Heck-Reaktion, d.h. die Umsetzung von Iod- oder Bromaromaten und in Ausnahmefällen Chloraromaten mit Olefinen in Gegenwart von Palladiumkatalysatoren. Übersichten, die diese Methodik ausführlich beschreiben, findet man beispielsweise in R.F. Heck, Acc. Chem. Res. 1979, 12, 146; R.F.  
 10 Heck, Org. React. 1982, 27, 345; R.F. Heck, Palladium Reagents in Synthesis, Academic Press, London 1985. In der wissenschaftlichen und in der Patentliteratur werden als Katalysatoren für diese Reaktion Phosphin-Komplexe von Palladium(0) und Palladium(II) beschrieben. Auch Palladium-Kolloide sind katalytisch aktiv, doch ist ihre Leistungsfähigkeit durch die geringere thermische Beständigkeit stark eingeschränkt. Die Heck-Reaktion erfordert nämlich Temperaturen von 60 bis 140°C und höher. Daher sind nur solche Katalysatoren insbesondere für einen technischen Einsatz geeignet, die derartige thermische Belastungen auch über lange Zeiträume unzersetzt überstehen. Dies trifft in besonderer Weise auf die für technische Anwendungen bedeutsame Aktivierung von Chloraromaten in der Heck-Reaktion zu. Chloraromaten sind nämlich vielseitig verfügbare kostengünstige Ausgangsmaterialien. Nachteilig ist jedoch, daß Kohlenstoff-Chlor-Bindungen im Vergleich zu Kohlenstoff-Brom- und Kohlenstoff-Iod-Bindungen erheblich beständiger und deshalb weniger reaktiv sind.

20 Es besteht deshalb seit langem die Aufgabe, ausreichend aktive und selektive Palladium-Katalysatoren, die hohe thermische Beständigkeit auch bei Langzeit-Temperaturbelastung aufweisen, für die Heck-Reaktion von Halogenaromaten, insbesondere Chloraromaten, zu entwickeln.

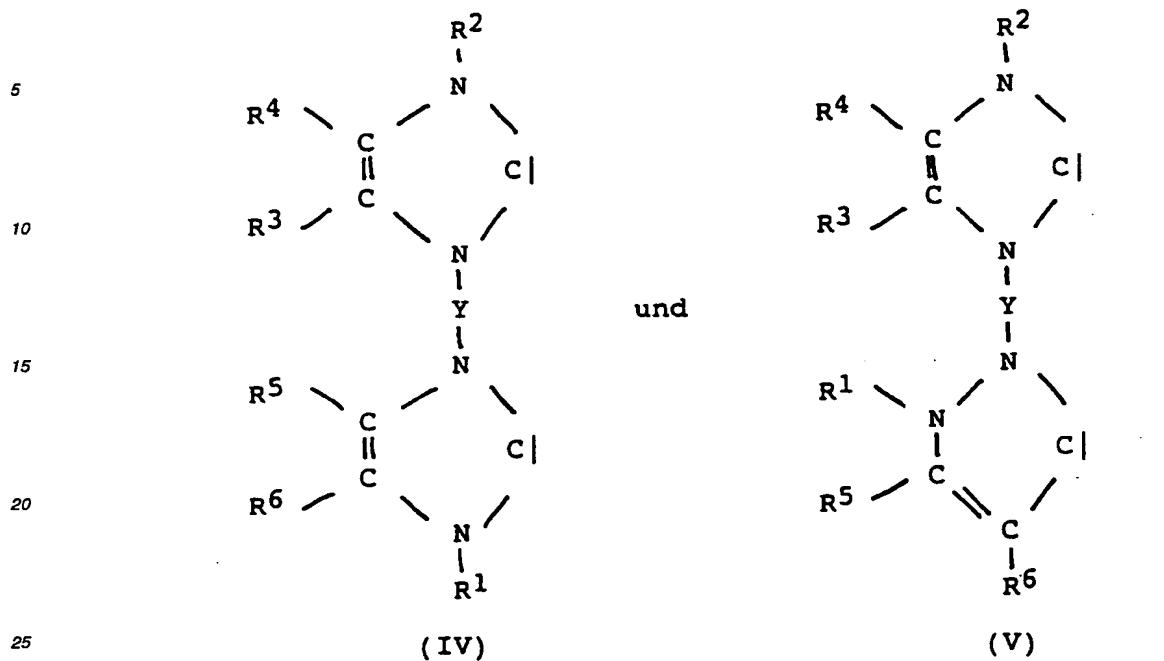
Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von mono-, di- oder polyfunktionellen aromatischen Olefinen durch Umsetzung von Halogenaromaten mit Olefinen. Es ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei Temperaturen von 20 bis 220°C in Gegenwart von Verbindungen als Katalysatoren durchführt, die der allgemeinen Formel



30 entsprechen, in der X an Palladium als Zentralatom gebundene ein- oder mehrzähnige, geladene oder ungeladene Liganden bedeutet und L ebenfalls an das Zentralatom als Liganden gebundene Monocarbene der allgemeinen Formeln



## **50 oder Dicarbene der allgemeinen Formeln**



sind, wobei R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> gleiche oder verschiedene geradkettige oder verzweigte, gegebenenfalls sulfonierte Alkylreste mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls sulfonierte aliphatische mono- oder polycyclische Reste mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls sulfonierte Alkenylreste mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls sulfonierte Arylreste mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls sulfonierte Arylalkylreste mit 7 bis 19 Kohlenstoffatomen bedeuten, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> auch für Wasserstoff stehen, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gemeinsam sowie R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> gemeinsam jeweils auch gleiche oder verschiedene anellierte und gegebenenfalls sulfonierte Reste mit 3 bis 7 Kohlenstoffatome bedeuten, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> oder R<sup>6</sup> mit Liganden X einen Cyclus bilden können, Y ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Alkyldienrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder ein Dialkylsilylen- oder ein Tetraalkyldisilylenrest ist, A für ein einfach geladenes Anion oder das chemische Äquivalent eines mehrfach geladenen Anions steht, b eine ganze Zahl von 1 bis 3 darstellt, a einer ganzen Zahl von 1 bis 4 • b und c = 0 oder einer ganzen Zahl von 1 bis 4 • b entsprechen und n = 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist.

Überraschenderweise haben sich Komplexverbindungen des Palladiums, die als Liganden Carbene oder Dicarbene enthalten, die sich vom Imidazol oder vom Pyrazol und deren Derivaten ableiten, als sehr aktive und selektiv wirkende Katalysatoren für Umsetzungen von Halogenaromaten mit Olefinen zu aromatischen Olefinen erwiesen. Von besonderer Bedeutung ist die strukturelle Vielfalt der als Liganden eingesetzten Carbene, die mit Palladium in seinen verschiedenen Oxidationsstufen Komplexverbindungen bilden und die Herstellung spezifisch wirksamer Katalysatoren ermöglichen. Diese Katalysatoren sind thermisch oft bis weit oberhalb 300°C stabil und beständig gegen die Einwirkung von Sauerstoff und anderen milden Oxidationsmitteln. Die Katalysatoren sind in der Regel auch wasserbeständig.

Als ein- oder mehrzählige Liganden, die neben den Carbenen in den katalytisch wirksamen Komplexverbindungen enthalten sein können und in der allgemeinen Formel (I) durch X wiedergegeben werden, sind Wasserstoff oder das Wasserstoff-Ion, Halogene oder Halogen-Ionen, Pseudohalogenide, Carboxylat-Ionen, Sulfonat-Ionen, Alkylgruppen mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen Amidreste, Alkoholatreste, Acetylacetonareste, Kohlenmonoxid, Stickstoffmonoxid, Nitride, Isonitrile, Mono- oder Diolefine, Alkine und π-Aromatenreste. Sind mehrere dieser Liganden im Komplexmolekül enthalten, dann können sie gleich oder verschieden sein.

In den vom Imidazol und vom Pyrazol oder deren Derivaten abgeleiteten Mono- bzw. Dicarbenen entsprechend den Formeln (II), (III), (IV) und (V) stehen R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> insbesondere für die Reste Methyl, Isopropyl, tert.-Butyl, Benzyl, Triphenylmethyl, Phenyl, Tolyl, Xylyl und Mesityl. R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> stehen vorzugsweise für Wasserstoff und die Methylgruppe.

Die Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> und die Reste R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> können zusammen mit zwei benachbarten Kohlenstoffatomen des Imidazolringes oder des Pyrazolrings ein Ringsystem bilden. R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> bzw. R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> stehen dann bevorzugt für die

Gruppierungen ( $\text{CH}_3$ )<sub>4</sub>, sie führt zur Ausbildung eines anellierten aromatischen Sechsringes, ( $\text{CH}_2$ )<sub>4</sub> und ( $\text{CH}_2$ )<sub>5</sub>.

Die durch Y bezeichneten Brückenglieder der Dicarbene gemäß den Formeln (IV) und (V) sind vorzugsweise die Methylen-, Dimethylmethylen-, Diphenylmethylen-, 1,3-Phenyl- und die Ethyldengruppe. Unter den Silizium enthaltenden Brückengliedern werden die Dimethylsilylen- und die Tetramethyldisilylen-Gruppe bevorzugt.

a ist vorzugsweise 1 oder 2, b vorzugsweise 1; c vorzugsweise 0 bis 2; n steht insbesondere für die Zahlen 0 bis 2.

A vertritt bevorzugt Halogenid-, Pseudohalogenid-, Tetraphenylborat-, Tetrafluoroborat-, Hexafluorophosphat- und Carboxylat-Ionen, unter den zuletzt genannten insbesondere das Acetat-Ion, ferner Metallkomplex-Anionen wie z.B. Tetracarbonylcobaltat, Hexafluoroferrat(III), Tetrachloroferrat, Tetrachloroaluminat oder Tetrachloropalladat (II).

**Beispiele für Verbindungen, die mit Erfolg als Katalysatoren eingesetzt werden, sind**

## **Bis(1,3-dimethylimidazolin-2-yliden)palladium(II)-dichlorid, -dibromid und -diiodid**

Bis(1-methyl-3-tritylimidazolin-2-yliden)palladium(O)  
Bis(1,3-dimethylimidazolin-2-yliden)palladium(II)-bisacetylacetonat und -tetrachloroplatinat

**15 Bis(1,3-diphenylimidazolin-2-yliden)palladium(II)-acetat, -trifluoroacetat und -trifluormethylsulfonat  
Bis(acetonitril)-bis(1,3-diisopropylimidazolin-2-yliden)palladium(II)-bis(tetrafluoroborat) und -bis(tetraphenylborat)**

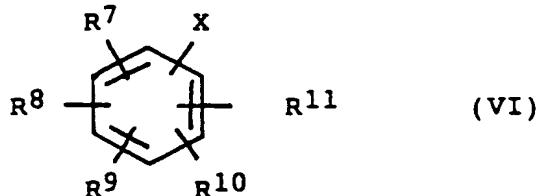
**Bis(1,3-diphenylimidazolin-2-yliden)palladium(II)-bisacetat, -bis(trifluoroacetat) und -bis(trifluoromethylsulfonat)**  
**Bis(1,3-dimethylbenzimidazolin-2-yliden)palladium(II)-dibromid und -diiodid**

## Bis(1,3-dimethylpyrazolin-yliden)palladium(II)-dibromid und

### -diiodid

20 (1,1'-Methylen-3,3'-dimethylimidazolin-2-yliden)palladium(II)-diiodid

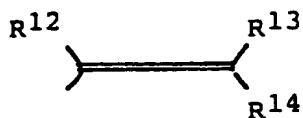
Die als Einsatzstoffe verwendeten aromatischen Halogenverbindungen entsprechen der allgemeinen Formel



35 In dieser Formel bedeuten X Fluor, Chlor, Brom, Jod, R<sup>7</sup> bis R<sup>11</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkylreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkoxyreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Acyloxyreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Fluor, Chlor, Brom, Jod, -OH, -NO<sub>2</sub>, -S(O)O<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, -CN, -COOH, -CHO, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>2</sub>(C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-alkyl), -SO(C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-alkyl), -NH<sub>2</sub>, -NH(C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-alkyl), -N(C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-alkyl)<sub>2</sub>, -C(hal)<sub>3</sub> (hal = Halogen), -NHCO(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkyl), -COO(C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-alkyl), -CONH<sub>2</sub>, -CO(C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-alkyl), -NHCOOH, -NCOO(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkyl), -COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -COOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -PO(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> und -PO(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkyl).

40

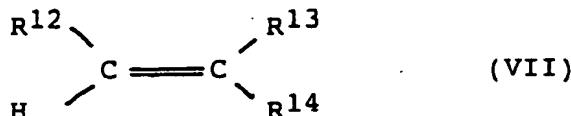
Innsbesondere sind  $R^7$  bis  $R^{11}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkylreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkoxyreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen,  $-C_6H_5$ , Fluor, Chlor,  $-NO_2$ ,  $-CN$ ,  $-COOH$ ,  $-COO(C_1\text{- bis } C_8\text{-alkyl})$ ,  $-CONH_2$ ,  $-CO(C_1\text{- bis } C_8\text{-alkyl})$ ,  $-COC_6H_5$  und  $-PO(C_6H_5)_2$ . Einer der Reste  $R^7$  bis  $R^{11}$  kann auch der Gruppierung



55 entsprechen, in der R<sup>12</sup> für Wasserstoff, Alkyreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkoxyreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, den Phenylrest oder Fluor steht und R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, -CN, -COOH, -COO(C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-alkyl), -CONH<sub>2</sub>, -CONH(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkyl), -CON(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkyl)<sub>2</sub>, Fluor, -COOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, (C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-alkyl)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, -PO(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, -PO[(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkyl)]<sub>2</sub>, -COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -CO(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkyl), Alkoxyreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, -NH(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkyl), -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub>(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkyl), -SO<sub>2</sub>(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkyl) oder -OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> sind.

**Reaktionspartner der vorstehend beschriebenen aromatischen Halogenverbindungen sind Olefine der allgemeinen Formel**

nen Formel



10 Die Reste  $\text{R}^{12}$ ,  $\text{R}^{13}$  und  $\text{R}^{14}$  haben die oben wiedergegebene Bedeutung. In der Formel (VI) steht X bevorzugt für Chlor und Brom. Ferner sind  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^{10}$  und  $\text{R}^{11}$  insbesondere gleich und bedeuten Wasserstoff.  $\text{R}^9$  ist insbesondere der Methylrest, der Methoxyrest,  $-\text{NO}_2$  und  $-\text{C}(\text{O})\text{H}$ . In Formel (VII) bedeutet  $\text{R}^{12}$  vorzugsweise Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und insbesondere Wasserstoff.  $\text{R}^{13}$  und  $\text{R}^{14}$  sind unabhängig voneinander bevorzugt Wasserstoff,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COO}(\text{C}_1\text{-bis C}_8\text{-alkyl})$ ,  $-\text{COOC}_6\text{H}_5$ ,  $-\text{COC}_6\text{H}_5$ ,  $-\text{CO}(\text{C}_1\text{-bis C}_4\text{-alkyl})$  und besonders bevorzugt  $-\text{CN}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COO}(\text{C}_1\text{-bis C}_8\text{-alkyl})$  und  $-\text{COOC}_6\text{H}_5$ . Schließlich sind  $\text{R}^{12}$  und  $\text{R}^{14}$  gleich und stehen für Wasserstoff.

15

Die Reaktion der Ausgangsstoffe erfolgt bei Temperaturen von 20 bis 220°C. In vielen Fällen hat es sich bewährt, bei 60 bis 180°C, vorzugsweise 100 bis 160°C zu arbeiten.

20 Im allgemeinen setzt man die Reaktanten in einem inerten, organischen Lösungsmittel um. Gut geeignet sind dipolare aprotische Lösungsmittel, wie Dialkylsulfoxide, N,N-Dialkylamide aliphatischer Carbonsäuren oder alkylierte Lactame. Bevorzugt verwendet werden Dimethylsulfoxid, Dimethylacetamid, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Amine und Polyether.

25 Im Verlauf der Reaktion wird Halogenwasserstoff abgespalten, den man zweckmäßig durch Zusatz einer Base abfängt. Als Base geeignet sind primäre, sekundäre oder tertiäre Amine, z.B. Alkylamine, Dialkylamine, Trialkylamine, die alicyclisch oder offenkettig sein können, sowie Alkali- oder Erdalkalisalze der Kohlensäure oder aliphatischer oder aromatischer Carbonsäuren, z.B. die Carbonate, Hydrogencarbonate oder Acetate der Metalle Lithium, Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium.

30 Aufgrund ihrer hohen Aktivität und Stabilität reichen bereits Kleine Mengen der neuen Katalysatoren zur Durchführung der Umsetzung aus. Das Verfahren ist daher sehr wirtschaftlich und ökologisch vorteilhaft, weil Abfallprodukte vermieden werden und energieaufwendige Aufarbeitungsverfahren entbehrlich sind. Üblicherweise setzt man die Katalysatoren, bezogen auf die aromatische Halogenverbindung, in Mengen zwischen 10<sup>-4</sup> bis 5 mol-%, vorzugsweise 10<sup>-2</sup> bis 0,5 mol-% ein.

35 Die Katalysatoren werden in der Regel vor der eigentlichen Reaktion isoliert synthetisiert, sie können jedoch auch im Reaktionsgemisch aus gängigen Palladiumverbindungen erzeugt werden, ohne daß dadurch die anfängliche katalytische Aktivität gemindert wird. Bei längerer Reaktionsführung erweisen sich die im Reaktionsgemisch erzeugten Katalysatoren, in denen das Palladium/Ligand-Verhältnis 1 : 1 bis 1 : 2 beträgt, jedoch als weniger stabil als die gesondert hergestellten Katalysatoren und führen häufiger zur Abscheidung von Palladium. Als Palladiumvorstufen eignen sich insbesondere die Palladium(II)-halogenide, Palladium(II)-acetat, Palladium(II)-acetylacetonat, Nitrikomplexe der

40 Palladium(II)-halogenide, Bis(dibenzylidenaceton)palladium(O) und Bis(1,5-cyclooctadien)palladium(O).

45 Die Herstellung der Katalysatoren in einem eigenen Reaktionsschritt erfolgt aus einfachen Verbindungen, d.h. Palladiumsalzen oder aus Komplexverbindungen des Palladiums durch Ligandenaustausch durch Anlagerungs-, Eliminierungs- und/oder Substitutionsreaktionen. Die Carbene werden entsprechend ihrer Beständigkeit entweder in freier Form als Lösung eingesetzt oder, häufiger, im Reaktionsgemisch aus Verbindungen hergestellt, die unter den Reaktionsbedingungen in Carbene überführt werden können. Die wichtigste Erzeugungsmethode ist die Deprotonierung von Imidazolium- oder Pyrazoliumsalzen, gegebenenfalls durch Zusatz von Basen wie Metallalkoholate, Metallhydride, Halogenmetallate oder Metallamide.

50 Die Aktivität der Katalysatoren läßt sich durch Zusatz von Alkalilsalzen, Erdalkalisalzen oder Salzen von Übergangsmetallen der 6. bis 8. Nebengruppe erhöhen. Insbesondere der Zusatz von Halogeniden und Pseudothalogeniden wie Cyanid, bewirkt bei der Umsetzung von Chloraromaten erhebliche Ausbeutesteigerung und erhöht die Lebensdauer des homogenen Katalysators. Das gleiche Ergebnis erzielt man auch bei Zusatz von Tri- und Tetraalkylammonium-Salzen sowie den entsprechenden Phosphonium- und Arsoniumsalzen.

In den nachfolgenden Beispielen wird das erfindungsgemäße Verfahren erläutert, nicht jedoch auf diese speziellen Ausführungsformen beschränkt.

Beispiel 1Herstellung von cis-Diido-bis(1,3-dimethylimidazolin-2-yliden)palladium(II) (Katalysator 1)

5        0,200 g (0,89 mmol) Palladium(II)-acetat werden in 25 ml absolutem Tetrahydrofuran (THF) bei Raumtemperatur mit 2,1 Äquivalenten 1,3-Dimethylimidazoliumiodid (0,420 g, 1,87 mmol) versetzt. Nach 30 min Erhitzen unter Rückfluß klart die vormals dunkelbraune Lösung nach gelb auf. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum abgezogen und der Rückstand dreimal mit 20 ml absolutem Diethylether gewaschen. Nach Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Hexan bei 25°C erhält man 0,37 g des Katalysators 1 als gelben kristallinen Feststoff (Ausbeute: 370 mg = 75 %). Zersetzung  
10      bei 299°C.

Charakterisierung

15

<b>C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>I<sub>2</sub>Pd (552,5)</b>					
Analyse	ber	C 21,73	H 2,92	N 10,14	
gef		C 23,26	H 3,45	N 10,00	
(Kristallisiert mit 1/2 Mol CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )					

20

1<sup>H</sup>-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20°C, ppm):

δ H = 3,92 (s, 12H; N-Methyl), 7,24 (s, 4H; Imidazol).

25

1<sup>3</sup>C-NMR (100,53 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20°C, ppm):

δ C = 168,18 (Carben-C), 122,32 (Imidazol), 38,22 (N-Methyl).

Die Arbeitsvorschrift kann ohne Ausbeuteverminderung auf den 10- bis 100-fachen Ansatz angewandt werden, was auch für die weiteren Beispiele der Katalysatorherstellung gilt.

30

Beispiel 2Herstellung von cis-Diido(1,1'-methylen-3,3'-dimethylimidazolin-2,2'-diyliden)palladium(II) (Katalysator 2)

0,200 g (0,89 mmol) Palladium(II)-acetat werden in 10 ml absolutem Toluol bei 25°C mit 0,400 g (0,89 mmol) 1,1'-Methylen-3,3'-dimethylimidazolium-diiodid versetzt. Nach 2 h Erhitzen unter Rückfluß wird die von dunkelrot nach gelb aufgeklärte Lösung mit Hilfe einer Kanüle filtriert. Die erhaltene gelbe Lösung wird im Hochvakuum eingedampft. Der Rückstand wird dreimal mit 10 ml absolutem Diethylether und 20 ml THF gewaschen. Man erhält den Katalysator als gelben Feststoff (Ausbeute: 290 mg = 61 %).

40

Charakterisierung

45

<b>C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>I<sub>2</sub>Pd (536,4)</b>					
Analyse	ber	C 20,15	H 2,25	N 10,44	I 47,31
gef		C 22,53	H 2,78	N 11,42	I 47,68
(Kristallisiert mit 1/2 Mol THF)					

50

1<sup>H</sup>-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20°C, ppm):

δ H = 3,92 (s, 6H; N-Methyl), 6,61 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 7,41 und 7,43 (s, 4H; Imidazol).

1<sup>3</sup>C-NMR (100,53 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20°C, ppm):

δ C = 36,31 (N-Methyl), 53,60 (CH<sub>2</sub>), 121,87 und 124,35 (Imidazol), 185,50 (Carben-C).

55

Beispiel 3Herstellung des Katalysators Bis(1,3-dimethylimidazolin-2-yliden)-palladium(II)-diacetat (Katalysator 3)

5        500 mg (2,2 mmol) Palladium(II)-acetat werden in 80 ml Toluol mit 4,4 mmol 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden (erhalten durch vorangehende in situ-Bildung aus 1,3-Dimethylimidazolium-iodid mittels Kalium-tert.-butylat und Natriumhydrid) in Toluol/THF bei Raumtemperatur umgesetzt. Der resultierende gelbe Niederschlag wird nach dreimal Waschen mit Ether und Umkristallisieren aus Methylenechlorid/Hexan im Hochvakuum getrocknet.

Beispiel 4Herstellung von in situ-Katalysatoren

10      a) 70 mg (0,3 mmol) Palladium(II)-acetat werden mit 120 mg (0,6 mmol) 1-Methyl-3-isopropylimidazolium-bromid in 10 ml Dimethylacetamid (DMAc) versetzt. Diese Lösung kann bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre einige Zeit unverändert aufbewahrt werden. Für die Anwendung als Katalysator gemäß Beispiel 5 (Tab. 1) wird ein aliquoter Teil der Lösung entnommen, wobei sich die Einsatzmenge auf das Palladium(II)-acetat bezieht. Der aktive Katalysator ("Katalysator 4a") entwickelt sich unter den Reaktionstemperaturen nach Beispiel 5 (Tab. 1).

15      b) 70 mg (0,3 mmol) Palladium(II)-acetat werden mit 110 mg (0,3 mmol) 1,2-Bis(3-methylimidazolium-bromid)ethylen in 10 ml DMAc umgesetzt. Diese Reaktionslösung wird analog zu Beispiel 4a) bei Bedarf in der Katalyse eingesetzt. Der aktive Katalysator ("Katalysator 4b") entwickelt sich unter den Reaktionstemperaturen nach Beispiel 5 (Tab. 1).

20      c) 70 mg (0,12 mmol) Bis(dibenzylidenaceton)palladium(O) werden mit 23 mg (0,24 mmol) 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden (wie in Beispiel 3 angegeben hergestellt) in Toluollösung 15 min bei 25°C umgesetzt. Die resultierende Lösung wird mit Sauerstoff begast. Der entstehende grüne Niederschlag ist der aktive Katalysator ("Katalysator 4c") nach Beispiel 5. Er wird mehrmals mit Toluol, Ether und n-Pentan gewaschen und in den erforderlichen Mengen (Tab. 1) der jeweiligen Katalyselösung zugesetzt.

25      d) Herstellung des Carben-Palladium(O)-Katalysators Dibenzylidenacetonbis(1,3-dimethylimidazolin-2-yliden)palladium(O)

30      Bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 200 mg (dba)<sub>2</sub>Pd (dba = Dibenzylidenaceton) (0.348 mmol) in 40 ml Toluol unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß portionsweise mit einer Lösung von 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden (0,7 mmol) in THF (wie in Beispiel 3 angegeben hergestellt) versetzt und 10 min gerührt. Es erfolgt augenblicklich ein Farbumschlag von violett nach grün-rot. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum abdestilliert und der Rückstand in 10 ml entgastem Dimethylacetamid gelöst. Die Lösung wird sofort als Katalysatorlösung verwendet, kann aber auch über 24 h bei Raumtemperatur gelagert werden. Sie enthält den aktiven Carben-Palladium(O)-Komplex.

35      Zur Charakterisierung des Carben-Palladium(O)-Komplexes wird der Rückstand der Hochvakuumdestillation mehrmals mit trockenem Diethylether (jeweils 10 ml) gewaschen, bis die Waschlösung nicht mehr durch das freigesetzte Dibenzylidenaceton gelb gefärbt ist. Da das Produkt geringfügig löslich in Diethylether ist, sollte die Waschlösung auf etwa -20°C vorgekühlt werden. Das Produkt wird im Hochvakuum acht Stunden getrocknet. Nach Umkristallisation durch Überschichten einer Toluol-Lösung mit n-Pentan verbleibt ein grüner Feststoff.

Ausbeute: 150 mg (81 %)

Struktur:

45

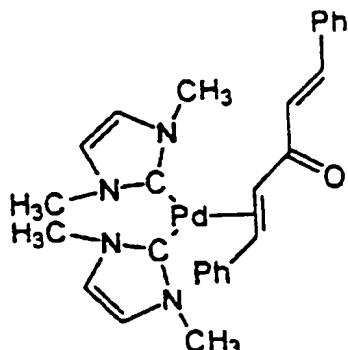
50

55

5

10

15

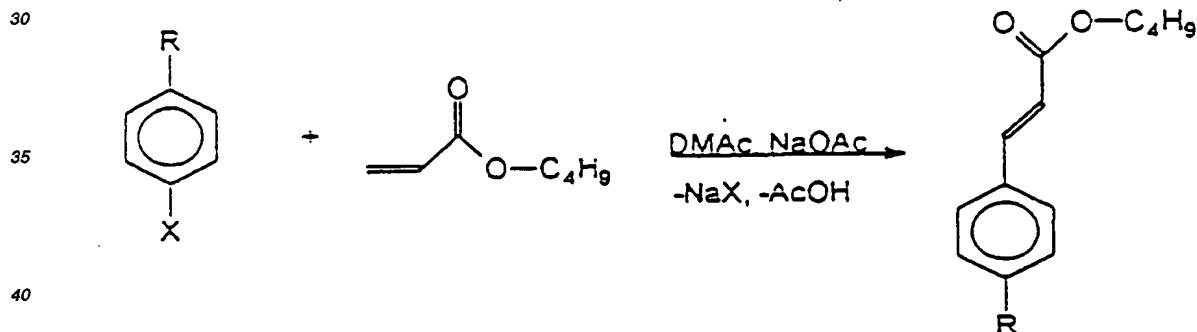


<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, D8-Toluol, 20°C, ppm): δ = 7.05 (s, 4H, CH=CH), 3.84 (s, 12H, N-CH<sub>3</sub>);  
 20 7.55 (breit, 4H), 7.35 (breit, 6H), 6.90 (breit, 4H); dba  
 IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3161, 3121, 3023, 2923, 2846, 1636, 1471, 1401, 1229, 1085, 1028, 746, 689, 536.

#### Beispiel 5

##### 25 Katalytische Herstellung von aromatischen Olefinen

Die Umsetzungen folgen dem folgenden Reaktionsschema:



45 Die Reaktionsansätze werden in ausgeheizten Glasapparaturen mit angeschmolzenem Rückflußkühler in N<sub>2</sub>- oder Ar-Atmosphäre durchgeführt. Der Reaktionsverlauf wird in regelmäßigen Zeitabständen mittels eines Gaschromatographen, der mit einem Flammenionisationsdetektor, einem Massenspektrometer und einem Infrarotspektrometer gekoppelt ist, analytisch verfolgt und quantifiziert.

50 In einem 100 ml Dreihalskolben mit Septum, Innenthermometer und Rückflußkühler werden 6 mmol Halogenaromat, 8 mmol wasserfreies Natriumacetat und 0,1 g Diethylenglykol-di-n-butylether (GC-Standard) in 10 ml N,N-Dimethylacetamid vorgelegt.

55 Nach mehrfachem Entgasen unter verminderter Druck und anschließendem Spülen mit Stickstoff werden 10 mmol n-Butylacrylat über das Septum injiziert. Der Ansatz wird auf 120°C erwärmt. Bei Erreichen der Temperatur wird die Katalysatormischung bzw. Lösung des Pd-Carbenkomplexes über das Septum eingespritzt (sofern nicht anders in Tabelle 1 angegeben: 0,03 mmol Katalysator entsprechend 0,5 mol-% Katalysator bezüglich des Halogenaromats) und der Ansatz bis zur endgültigen Reaktionstemperatur von 140°C weiter erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von, sofern nicht anders angegeben, 16 h werden die Reaktionsansätze durch Zugabe von Wasser und Extraktion der organischen Phase mit Methylenechlorid oder Diethylether aufgearbeitet. Nach Trocknung mit MgSO<sub>4</sub> und Entfernung der Lösungs-

mittel Methylchlorid, Diethylether und Dimethylacetamid wird das erhaltene Rohprodukt durch Destillation oder Umkristallisation gereinigt.

Einzelheiten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt; dort finden sich auch Hinweise auf Salzzusätze.

5

Tabelle 1

(zu Beispiel 5)			
Nr.	Katalysator (mol-%)	Halogenaromat	Ausbeute, %
10	1	p-Brombenzaldehyd	>99
	2	p-Brombenzaldehyd	>99
	4a	p-Brombenzaldehyd	>99
15	1	p-Bromtoluol	60
	2	p-Bromtoluol	10
	1	p-Bromanisol	35
20	2	p-Bromanisol	20
	8	1.)p-Brombenzaldehyd 2.)Brombenzol nach 32 h	>99 nach 16 h 10 nach 48 h
	9	4c p-Bromanisol	55 nach 4 h 85 nach 72 h
25	10	p-Brom-N,N-dimethylanilin	45 nach 4 h 70 nach 72 h
	11	4c p-Chlornitrobenzol	50
	12	1 p-Chlorbenzaldehyd	7
30	13	p-Chlorbenzaldehyd	>99
	14	3 p-Bromanisol	48
	15	4b p-Chlorbenzaldehyd	81
35	16	p-Bromacetophenon	>99
	17	p-Bromacetophenon	>99
	18	4d(0,1) p-Bromacetophenon	>99 nach 1h
40	19	4d(0,002) p-Bromacetophenon	>99 nach 24h
	20	4d(0,0004) p-Bromacetophenon	>99 nach 36h
	21	4d(0,1) Brombenzol	95 nach 8h
45	22	4d(0,1) p-Bromanisol	80 nach 8h
	23	4d(0,2) p-Chlornitrobenzol	95 nach 24h
	24	4d(0,2) p-Chlorbenzaldehyd	80 nach 8h

50 Anmerkungen zur Tabelle 1

Nr. 8: Zu dem Reaktionsgemisch gemäß den obengenannten Reaktionsbedingungen werden erst nach 32 Stunden 6 mmol Brombenzol, 10 mmol n-Butylacrylat und 8 mmol Natriumacetat zugegeben. Obgleich der Katalysator dann bereits 32 Stunden thermisch belastet worden ist, ist die Katalysemischung bezüglich der obengenannten Reaktion noch aktiv.

Nr. 13 und 15: Bei Beibehaltung der obengenannten Reaktionsbedingungen werden vor Beginn der Reaktion zur Reaktionsmischung 7 mmol Tetra-n-butylammoniumbromid gegeben. Die Erhöhung der Ausbeute bei Umsatz von

Chloraromaten gemäß obigem Reaktionsschema durch Zusatz von Tetra-n-butylammoniumbromid gilt allgemein.

Nr. 16: Nach 67 min wird das Reduktionsmittel Hydrazinhydrat zugegeben.

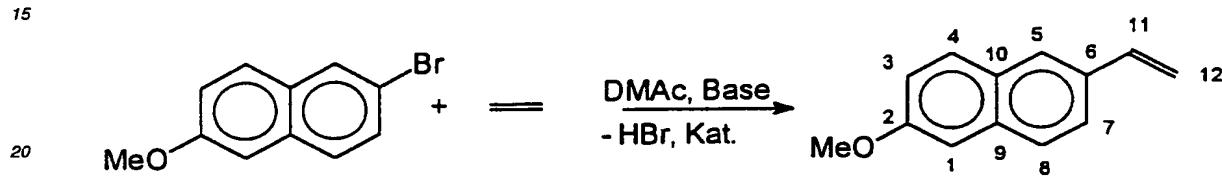
5 Nr. 17: Nach 60 min wird das Reduktionsmittel Natriumformiat zugegeben.

Nr. 24: Die Reaktion erfolgt unter Zusatz von 10 mol-% Tetra-n-butylammoniumbromid.

Beispiel 6:

10 Heck-Olefinierung durch Umsetzung von 2-Brom-6-methoxynaphthalin mit Ethylen im Autoklaven.

Die Umsetzungen folgen dem folgenden Reaktionsschema:



25 10,69 g (45 mmol) 2-Brom-6-methoxynaphthalin werden zusammen mit 50 mmol einer Base wie Natriumcarbonat, Natriumacetat, Natriumformiat oder Triethylamin, 0,9 g Ethylen glykoldi-n-butylether (GC-Standard) und 55 mg 2,4,6 Tri(tert.-butyl)phenol als Radikalfänger in einen Glaseinsatz eines Roth Laborautoklaven (250 ml, maximal 200 bar Gesamtdruck) eingewogen und mit 45 ml N,N-Dimethylacetamid als Lösungsmittel versetzt.

30 Für eine innige Durchmischung sorgt ein Teflonrührstab, der durch einen unter dem Heizmantel des Autoklaven befindlichen Magnetrührer angetrieben wird. Nach Zugabe von 0,225 mmol des Carben-Palladium-(O)-Katalysators 4d wird der Autoklav verschlossen und bis zu einem Gesamtdruck von 50 bar mit Ethylen beschickt. Erst dann wird die Reaktionstemperatur auf 120°C gesteigert. Die Reaktion erfordert nur wenige Stunden, wird aber im allgemeinen, um vollständigen Umsatz zu gewährleisten, 24 Stunden fortgesetzt. Nach Abkühlen wird der Autoklav entspannt.

35 Die Aufarbeitung erfolgt analog zu Beispiel 5. Der Umsatz beträgt 80 %, die Ausbeute an 2-Methoxy-6-vinylnaphthalin ist > 78 %.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20°C, ppm)

5,15 (dd, 1H, 12-H, <sup>3</sup>J = 10,9 Hz (cis)); 5,69 (dd, 1H, 12-H, <sup>3</sup>J = 17,6 Hz (trans));

6,70 (dd, 1H, 11-H)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100,1 MHz, 20°C)

40 54,7 (OMe); 112,6 (C-12); 157,4 (C-2); 136,5 (C-11); 105,4; 118,5; 119,3; 123,3; 125,8; 126,6; 128,0; 129,1;  
EI-MS: m/z (%) = 184 (M<sup>+</sup>, 100); 169 (M+ - CH<sub>3</sub>, 23)

FT-IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [cm<sup>-1</sup>])

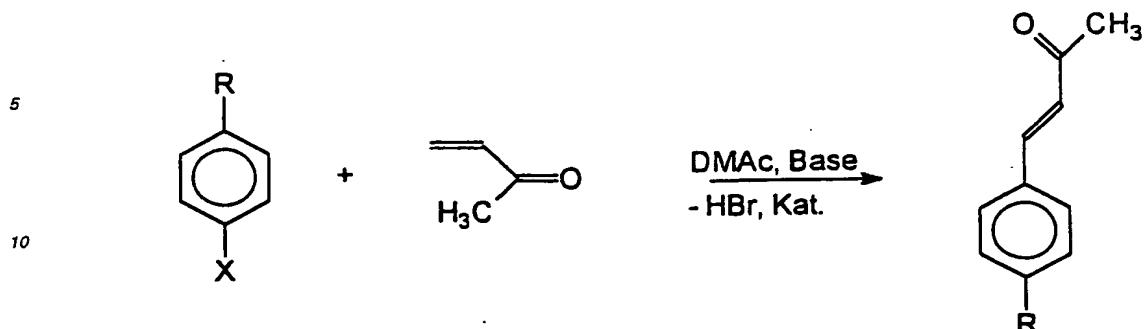
987(w), 902(w), δ (R-CH=CH<sub>2</sub>), 3064(w), 3010(w), 1603(s), 1484(m), ν(Aromat), 2846(w), 2948(w), ν(-OMe)

45 Beispiel 7

Die Umsetzungen folgen dem folgenden Reaktionsschema:

50

55



15

Die Durchführung der Umsetzung erfolgt wie in Beispiel 5 beschrieben, wobei folgende spezielle Reaktionsbedingungen gewählt werden:

- 20 25 mmol Halogenaromat  
30 mmol Methylvinylketon  
30 mmol Natriumacetat (analog können andere Basen wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat usw. verwendet werden)  
Katalysator 0,025 mmol entsprechend 0,1 Mol%  
50 ml N,N-Dimethylacetamid als Lösungsmittel  
0,5 g Ethylenglykoldi-*n*-butylether (GC-Standard)  
Reaktionstemperatur 125°C.

Die erzielten Ausbeuten sind in Tabelle 2 aufgeführt.

30

Tabelle 2

Nr.	Katalysator (Mol%)	Halogenaromat	Ausbeute, %
1	4d (0,1)	p-Bromacetophenon	99 nach 8 h
2	4d (0,1)	Brombenzol	99 nach 8h
3	4d (0,1)	p-Bromanisol	80 nach 8 h

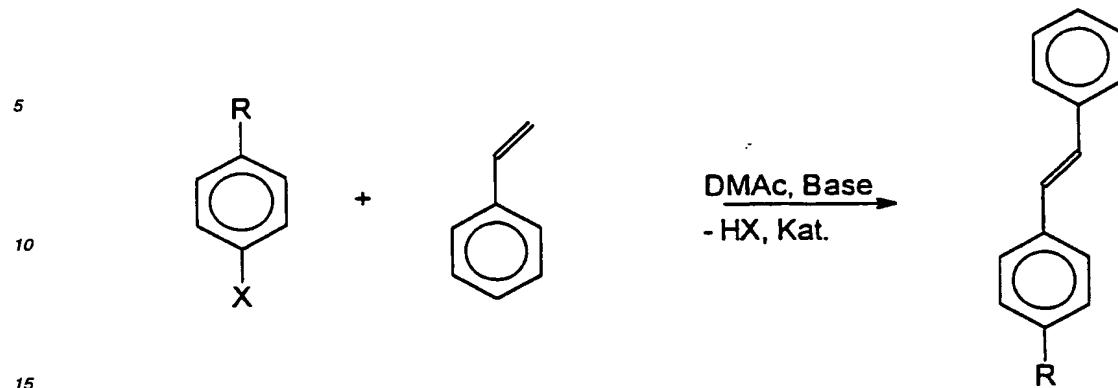
## 40 Beispiel 8

Die Umsetzungen folgen dem folgenden Reaktionsschema:

45

50

55



Die Durchführung der Reaktion erfolgt wie allgemein in Beispiel 5 beschrieben, wobei die folgenden speziellen  
20 Reaktionsbedingungen gewählt werden:

25 mmol Halogenaromat  
30 mmol Styrol  
30 mmol Natriumacetat (analog können andere Basen wie Trialkylamine, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat usw.  
verwendet werden)  
Katalysator 0,025 mmol entsprechend 0,1 Mol% (sofern nicht anders angegeben)  
0,5 g Ethylenglykoldi-n-butylether (GC-Standard)  
55 mg 2,4,6-Tri(tert.-butyl)phenol (Radikalfänger)  
50 ml N,N-Dimethylacetamid als Lösungsmittel  
30 Reaktionstemperatur 130°C

Tabelle 3

Nr.	Katalysator (Mol%)	Halogenaromat	Zusätze	Ausbeute %
1	4d (0,1)	p-Bromacetophenon	keine	99 nach 8 h
2	4d (0,1)	Brombenzol	keine	99 nach 8h
3	4d (0,1)	p-Bromanisol	keine	80 nach 8 h
4	4d (0,5)	p-Nitrochlorbenzol	keine	95 nach 8 h
5	4d (0,5)	p-Chlorbenzaldehyd	[N(n-Bu) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> Br <sup>-</sup>	85 nach 1 h
6	1 (0,5)	p-Chlorbenzaldehyd	[N(n-Bu) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> Br <sup>-</sup>	85 nach 1 h
7	1 (0,5)	p-Chlorbenzaldehyd	[N(n-Bu) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> I <sup>-</sup>	85 nach 1 h
8	1 (0,5)	p-Chlorbenzaldehyd	[N(n-Bu) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	30 nach 1 h
9	1 (0,5)	p-Chlorbenzaldehyd	[N(n-Bu) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	27 nach 1 h
10	1 (0,5)	p-Chlorbenzaldehyd	NaI	34 nach 1 h

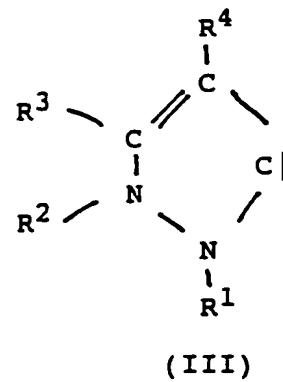
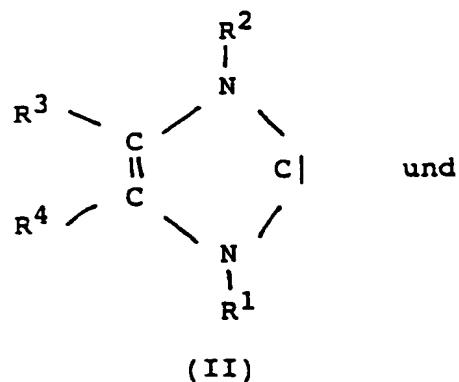
## 50 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von mono-, di- oder polyfunktionellen aromatischen Olefinen durch Umsetzung von  
55 Halogenaromaten mit Olefinen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei Temperaturen von 20 bis  
220°C in Gegenwart von Verbindungen als Katalysatoren durchführt, die der allgemeinen Formel



entsprechen, in der X an das Palladium als Zentralatom gebundene ein- oder mehrzählige, geladene oder ungeladene Liganden bedeutet und L ebenfalls an das Zentralatom als Liganden gebundene Monocarbene der allgemeinen Formeln

5



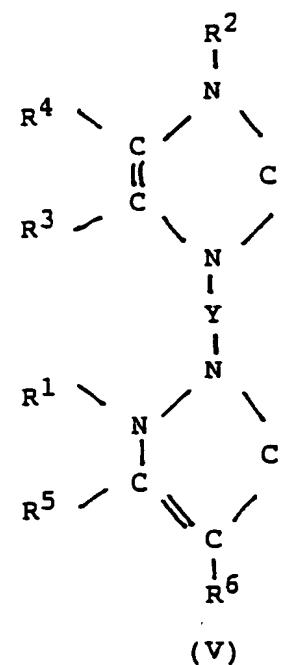
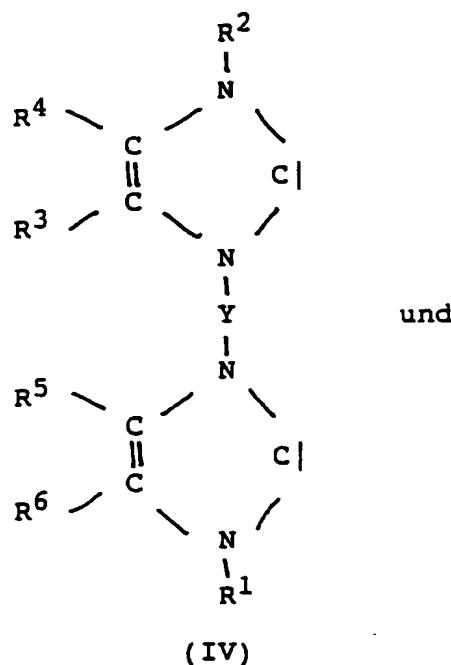
10

und

15

oder Dicarbene der allgemeinen Formeln

20



25

30

und

35

40

45

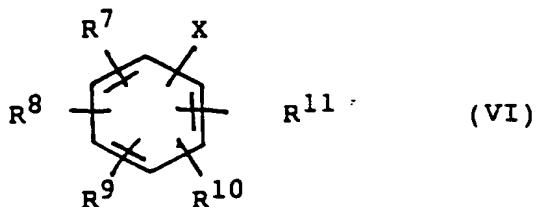
50

55

sind, wobei R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> gleiche oder verschiedene geradkettige oder verzweigte, gegebenenfalls sulfonierte Alkylreste mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls sulfonierte aliphatische mono- oder polycyclische Reste mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls sulfonierte Alkenylreste mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls sulfonierte Arylreste mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls sulfonierte Arylalkylreste mit 7 bis 19 Kohlenstoffatomen bedeuten, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> auch für Wasserstoff stehen, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gemeinsam sowie R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> gemeinsam jeweils auch gleiche oder verschiedene anellierte und gegebenenfalls sulfonierte Reste mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen bedeuten, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> oder R<sup>6</sup> mit Liganden X einen Cyclus bilden können, Y ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Alkylidenrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder

ein Dialkylsilylen- oder ein Tetraalkyldisilylenrest ist, A für ein einfach geladenes Anion oder das chemische Äquivalent eines mehrfach geladenen Anions steht, b eine ganze Zahl von 1 bis 3 darstellt, a einer ganzen Zahl von 1 bis 4 • b und c = 0 oder einer ganzen Zahl von 1 bis 4 • b entsprechen und n = 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist.

- 5        2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß X in der allgemeinen Formel (I) für Wasserstoff, das Wasserstoff-Ion, Halogene, Halogen-Ionen, Pseudohalogenide, Carboxylat-Ionen, Sulfonat-Ionen, Alkylgruppen mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen, Amidreste, Alkoholatreste, Acetylacetonareste, Kohlenmonoxid, Stickstoffmonoxid, Nitrile, Isonitrile, Mono- oder Diolefine, Alkine und  $\pi$ -Aromatenreste steht.
- 10      3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, daß in den allgemeinen Formeln (II), (III), (IV) und (V) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> für die Reste Methyl, Isopropyl, tert.-Butyl, Benzyl, Triphenylmethyl, Phenyl, Tolyl, Xylyl und Mesityl stehen.
- 15      4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß in den allgemeinen Formeln (II), (III), (IV) und (V) R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für Wasserstoff und den Methyrestehen.
- 20      5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß in den allgemeinen Formeln (II), (III), (IV) und (V) R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gemeinsam und R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> gemeinsam für die Gruppierungen (CH)<sub>4</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> stehen.
- 25      6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, daß in den allgemeinen Formeln (IV) und (V) Y für die Methylen-, die Dimethylmethylen-, die Diphenylmethylen-, die 1,3-Phenylen- und die Ethylidengruppe steht.
- 30      7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, daß in den allgemeinen Formeln (IV) und (V) Y für die Dimethylsilylen- und die Tetramethyldisilylengruppe steht.
- 35      8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel (I) a 1 oder 2 ist.
- 40      9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel (I) b 1 ist.
- 45      10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel (I) c 0 bis 2 ist.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel (I) n 0 bis 2 ist.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel (I) A für Halogenid- und Pseudohalogenid-Ionen, das Tetraphenylborat-, das Tetrafluoroborat-, das Hexafluorophosphat-, das Acetat-, das Tetracarbonylcobaltat-, das Hexafluoroferrat-, das Tetrachloroferrat-, das Tetrachloroaluminat- und das Tetrachloropalladat-Ion steht.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 dadurch gekennzeichnet, daß die aromatischen Halogenverbindungen der allgemeinen Formel

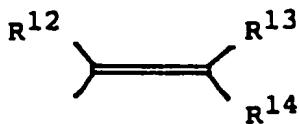


folgen, wobei X Fluor, Chlor, Brom, Jod, R<sup>7</sup> bis R<sup>11</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkoxyreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Acyloxyreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Fluor, Chlor, Brom, Jod, -OH, -NO<sub>2</sub>, -S(O)O<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, -CN, -COOH, -CHO, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>2</sub> (C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-alkyl), -SO(C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-alkyl), -NH<sub>2</sub>, -NH(C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-alkyl), -N(C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-alkyl)<sub>2</sub>, -C(hal)<sub>3</sub> (hal = Halogen), -NHCO(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkyl), -COO(C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-alkyl), -CONH<sub>2</sub>, -CO(C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-alkyl), -NHCOOH, -NCOO(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkyl), -COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -COOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -PO(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> und -PO(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkyl) bedeuten.

5 14. Verfahren nach Anspruch 13 dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel (VI) R<sup>7</sup> bis R<sup>11</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkoxyreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Fluor, Chlor, -NO<sub>2</sub>, -CN, -COOH, -COO(C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-alkyl), -CONH<sub>2</sub>, -CO(C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-alkyl), -COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und -PO(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> sind.

10 15. Verfahren nach Anspruch 13 dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel (VI) einer der Reste R<sup>7</sup> bis R<sup>11</sup> der Gruppierung

15



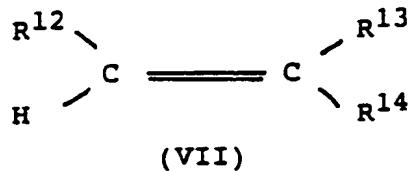
entsprechen, in der R<sup>12</sup> für Wasserstoff, Alkyreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkoxyreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, den Phenylrest oder Fluor steht und R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, -CN, -COOH, -COO(C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-alkyl), -CONH<sub>2</sub>, -CONH(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkyl), -CON(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkyl)<sub>2</sub>, Fluor, -COOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, (C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-alkyl)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, -PO(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, -PO[(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkyl)]<sub>2</sub>, -COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -CO(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkyl), Alkoxyreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, -NH(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkyl), -PO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub>(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkyl), -SO<sub>2</sub>(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkyl) oder -OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> sind.

30 16. Verfahren nach Anspruch 13 dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel (VI) R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> gleich sind und Wasserstoff bedeuten.

35 17. Verfahren nach Anspruch 13 dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel (VI) R<sup>9</sup> -CH<sub>3</sub>, -OCH<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub> oder -C(O)H ist.

18. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17 dadurch gekennzeichnet, daß die Olefine der allgemeinen Formel

40



50 entsprechen, in der R<sup>12</sup> für Wasserstoff, Alkyreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkoxyreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, den Phenylrest oder Fluor steht und R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, -CN, -COOH, -COO(C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-alkyl), -CONH<sub>2</sub>, -CONH(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkyl), -CON(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkyl)<sub>2</sub>, Fluor, -COOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, (C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-alkyl)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, -PO(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, -PO[(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkyl)]<sub>2</sub>, -COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -CO(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkyl), Alkoxyreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, -NH(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkyl), -PO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub>(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkyl), -SO<sub>2</sub>(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkyl) oder -OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> sind.

55 19. Verfahren nach Anspruch 18 dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel (VII) R<sup>12</sup> Wasserstoff oder ein Alkyrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist.

20. Verfahren nach Anspruch 18 dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel (VII) R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, -CN, -COOH, -COO(C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-alkyl), -COOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -CO(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkyl) sind.

5      21. Verfahren nach Anspruch 18 dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel (VII) R<sup>12</sup> und R<sup>14</sup> gleich sind und Wasserstoff bedeuten.

10     22. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21 dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung der Ausgangsstoffe Halogenaromaten und Olefine bei 20 bis 220°C, insbesondere 60 bis 180°C, bevorzugt 100 bis 160°C erfolgt.

15     23. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 22 dadurch gekennzeichnet, daß bei der Umsetzung der Ausgangsstoffe entstehender Halogenwasserstoff durch eine Base gebunden wird.

20     24. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 23 dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung der Ausgangsstoffe in einem aprotischen Lösungsmittel erfolgt.

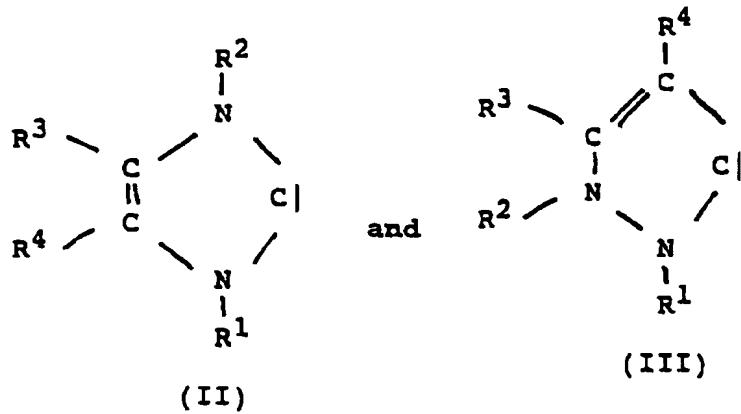
25. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 24 dadurch gekennzeichnet, daß den Katalysatoren Alkalalisalze, Erdalkalisalze, Salze von Übergangsmetallen der 6. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems, Tri- oder Tetraalkylammonium-, phosphonium- oder -aroniumsalze zugesetzt werden.

## **Claims**

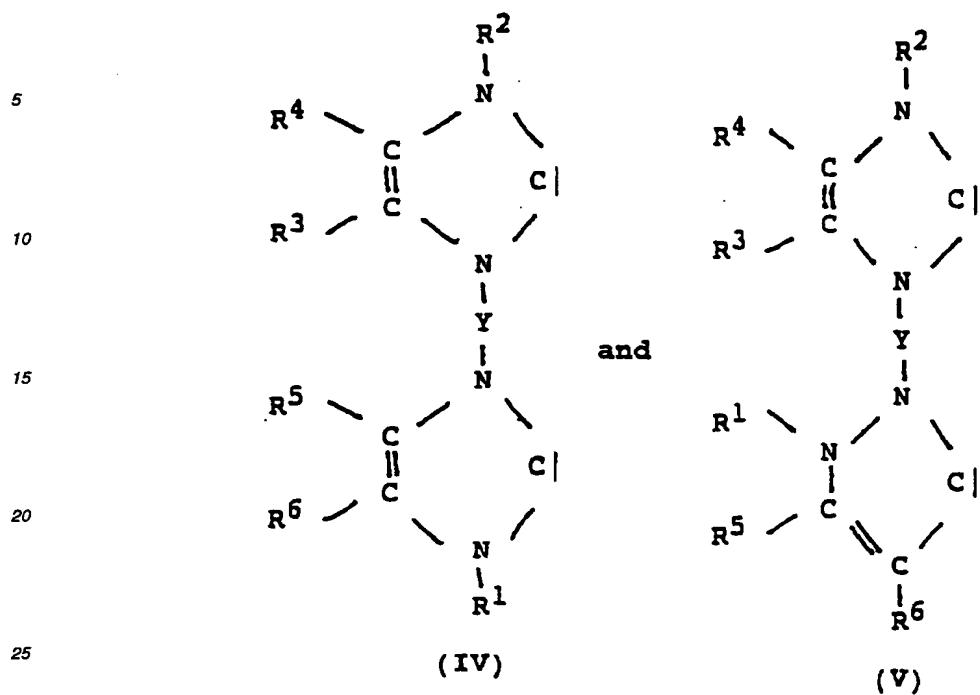
- 25 1. A process for preparing monofunctional, difunctional or polyfunctional aromatic olefins by reacting haloaromatics with olefins, which comprises carrying out the reaction at temperatures of from 20 to 220°C in the presence of catalytic compounds which correspond to the formula



30 where X are monodentate or multidentate, charged or uncharged ligands bound to palladium as central atom and L, which are likewise bound as ligands to the central atom, are monocarbenes of the formulae



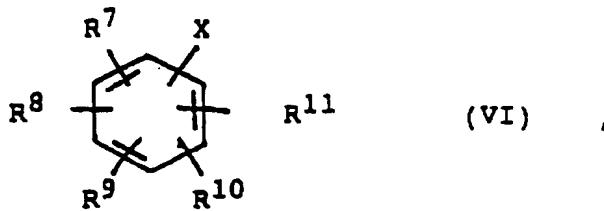
## 50 or dicarbenes of the formulae



- where  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5$  and  $R^6$  are identical or different, straight-chain or branched, sulfonated or unsulfonated alkyl radicals having from 1 to 7 carbon atoms, sulfonated or unsulfonated aliphatic monocyclic or polycyclic radicals having from 5 to 18 carbon atoms, sulfonated or unsulfonated alkenyl radicals having from 2 to 5 carbon atoms, sulfonated or unsulfonated aryl radicals having from 6 to 14 carbon atoms or sulfonated or unsulfonated arylalkyl radicals having from 7 to 19 carbon atoms,  $R^3, R^4, R^5$  and  $R^6$  may also be hydrogen,  $R^3$  together with  $R^4$  and  $R^5$  together with  $R^6$  may in each case also be identical or different fused and sulfonated or unsulfonated radicals having from 3 to 7 carbon atoms,  $R^1, R^2, R^4$  or  $R^6$  can form a ring with ligands X, Y is a saturated or unsaturated, straight-chain or branched alkylidene radical having from 1 to 4 carbon atoms or a dialkylsilylene or tetraalkylsilylene radical, A is a singly charged anion or the chemical equivalent of a multiply charged anion, b is an integer from 1 to 3, a is an integer from 1 to 4 + b and c = 0 or an integer from 1 to 4 + b and n = 0 or an integer from 1 to 6.
2. The process as claimed in claim 1, wherein X in the formula (I) is hydrogen, the hydrogen ion, a halogen, a halide ion, a pseudohalide, a carboxylate ion, a sulfonate ion, an alkyl group having from 1 to 7 carbon atoms, an amide radical, an alkoxide radical, an acetylacetone radical, carbon monoxide, nitrogen monoxide, a nitrile, an isonitrile, a monoolefin or diolefin, an alkyne and a  $\pi$ -aromatic radical.
  3. The process as claimed in claim 1 or 2, wherein in the formulae (II), (III), (IV) and (V)  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$  are the radicals methyl, isopropyl, tert-butyl, benzyl, triphenylmethyl, phenyl, tolyl, xylyl and mesityl.
  4. The process as claimed in one or more of claims 1 to 3, wherein in the formulae (II), (III), (IV) and (V)  $R^3$  and  $R^4$  are hydrogen and the methyl radical.
  5. The process as claimed in one or more of claims 1 to 3, wherein in the formulae (II), (III), (IV) and (V)  $R^3$  together with  $R^4$  and  $R^5$  together with  $R^6$  are the groups  $(CH_2)_4$ ,  $(CH_2)_4$ ,  $(CH_2)_5$ .
  6. The process as claimed in one or more of claims 1 to 5, wherein in the formulae (IV) and (V) Y is the methylene, the dimethylmethylen, the diphenylmethylen, the 1,3-phenylene or the ethylidene group.
  7. The process as claimed in one or more of claims 1 to 5, wherein in the formulae (IV) and (V) Y is the dimethylsi-

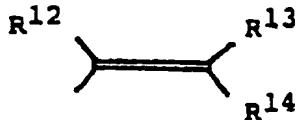
lylene or the tetramethydisilylene group.

8. The process as claimed in one or more of claims 1 to 7, wherein in the formula (I) a is 1 or 2.
- 5 9. The process as claimed in one or more of claims 1 to 8, wherein in the formula (I) b is 1.
10. The process as claimed in one or more of claims 1 to 9, wherein in the formula (I) c is from 0 to 2.
11. The process as claimed in one or more of claims 1 to 10, wherein in the formula (I) n is from 0 to 2.
- 10 12. The process as claimed in one or more of claims 1 to 11, wherein in the formula (I) A is a halide or pseudohalide ion, the tetraphenylborate ion, the tetrafluoroborate ion, the hexafluorophosphate ion, the acetate ion, the tetracarbonylcobaltate ion, the hexafluoroferrate ion, the tetrachloroferrate ion, the tetrachloroaluminate ion or the tetrachloropalladate ion.
- 15 13. The process as claimed in one or more of claims 1 to 12, wherein the aromatic halogen compounds have the formula



30 where X is fluorine, chlorine, bromine, iodine, R<sup>7</sup> to R<sup>11</sup> are, independently of one another, hydrogen, alkyl radicals having from 1 to 8 carbon atoms, alkoxy radicals having from 1 to 8 carbon atoms, acyloxy radicals having from 1 to 8 carbon atoms, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, fluorine, chlorine, bromine, iodine, -OH, -NO<sub>2</sub>, -S(O)O<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, -CN, -COOH, -CHO, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>2</sub>(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl), -SO(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl), -NH<sub>2</sub>, -NH(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl), -N(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl)<sub>2</sub>, -C(hal)<sub>3</sub> (hal = halogen), -NHCO(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl), -COO(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl), -CONH<sub>2</sub>, -CO(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl), -NHCOOH, -NCOO(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl), -COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -COOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -PO(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> and -PO(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl).

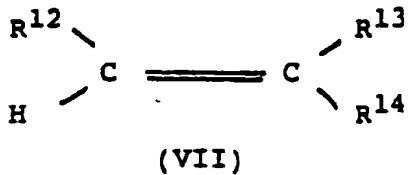
- 35
14. The process as claimed in claim 13, wherein in the formula (VI) R<sup>7</sup> to R<sup>11</sup> are, independently of one another, hydrogen, alkyl radicals having from 1 to 8 carbon atoms, alkoxy radicals having from 1 to 8 carbon atoms, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, fluorine, chlorine, -NO<sub>2</sub>, -CN, -COOH, -COO(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl), -CONH<sub>2</sub>, -CO(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl), -COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> and -PO(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.
  - 40 15. The process as claimed in claim 13, wherein in the formula (VI) one of the radicals R<sup>7</sup> to R<sup>11</sup> is the group



50 where R<sup>12</sup> is hydrogen, an alkyl radical having from 1 to 8 carbon atoms, an alkoxy radical having from 1 to 8 carbon atoms, the phenyl radical or fluorine and R<sup>13</sup> and R<sup>14</sup> are, independently of one another, hydrogen, -CN, -COOH, -COO(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl), -CONH<sub>2</sub>, -CONH(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl), -CON(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)<sub>2</sub>, fluorine, -COOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, -PO(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, -PO[(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)]<sub>2</sub>, -COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -CO(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl), alkoxy radicals having from 1 to 4 carbon atoms, -NH(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl), -PO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub>(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl), -SO<sub>2</sub>(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl) or -OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

- 55
16. The process as claimed in claim 13, wherein in the formula (VI) R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>10</sup> and R<sup>11</sup> are identical and are hydrogen.
  17. The process as claimed in claim 13, wherein in the formula (VI) R<sup>9</sup> is -CH<sub>3</sub>, -OCH<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub> or -C(O)H.

18. The process as claimed in one or more of claims 1 to 17, wherein the olefins have the formula



where  $\text{R}^{12}$  is hydrogen, an alkyl radical having from 1 to 8 carbon atoms, an alkoxy radical having from 1 to 8 carbon atoms, the phenyl radical or fluorine and  $\text{R}^{13}$  and  $\text{R}^{14}$  are, independently of one another, hydrogen, -CN, -COOH, -COO(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl), -CONH<sub>2</sub>, -CON(H(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)), -CON(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)<sub>2</sub>, fluorine, -COOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, -PO(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, -PO[(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)]<sub>2</sub>, -COOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -CO(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl), alkoxy radicals having from 1 to 4 carbon atoms, -NH(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl), -PO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub>(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl), -SO<sub>2</sub>(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl) or -OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

19. The process as claimed in claim 18, wherein in the formula (VII)  $\text{R}^{12}$  is hydrogen or an alkyl radical having from 1 to 8 carbon atoms.

20. The process as claimed in claim 18, wherein in the formula (VII)  $\text{R}^{13}$  and  $\text{R}^{14}$  are, independently of one another, hydrogen, -CN, -COOH, -COO(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl), -COOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -CO(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl).

21. The process as claimed in claim 18, wherein in the formula (VII)  $\text{R}^{12}$  and  $\text{R}^{14}$  are identical and are hydrogen.

22. The process as claimed in one or more of claims 1 to 21, wherein the reaction of the starting materials haloaromatics and olefins is carried out at from 20 to 220°C, in particular from 60 to 180°C, preferably from 100 to 160°C.

23. The process as claimed in one or more of claims 1 to 22, wherein hydrogen halide formed in the reaction of the starting materials is bound by a base.

24. The process as claimed in one or more of claims 1 to 23, wherein the reaction of the starting materials is carried out in an aprotic solvent.

35. 25. The process as claimed in one or more of claims 1 to 24, wherein alkali metal salts, alkaline earth metal salts, salts of transition metals of the 6th to 8th transition groups of the Periodic Table, trialkylammonium or tetraalkylammonium, trialkylphosphonium or tetraalkylphosphonium, or trialkylarsonium or tetraalkylarsonium salts are added to the catalysts.

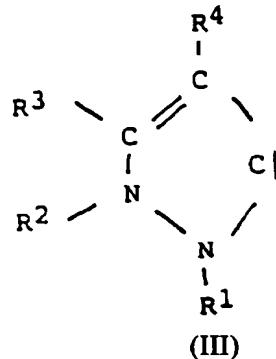
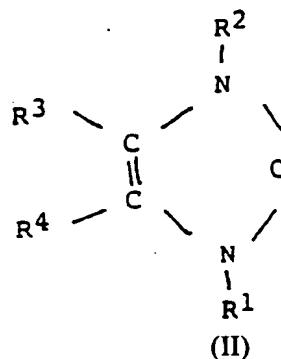
40 Revendications

1. Procédé de préparation d'oléfines aromatiques mono-, di- ou polyfonctionnelles par réaction de composés aromatiques halogénés avec des oléfines, caractérisé en ce que l'on effectue la réaction à des températures de 20 à 220°C en présence, comme catalyseurs, de composés correspondant à la formule générale

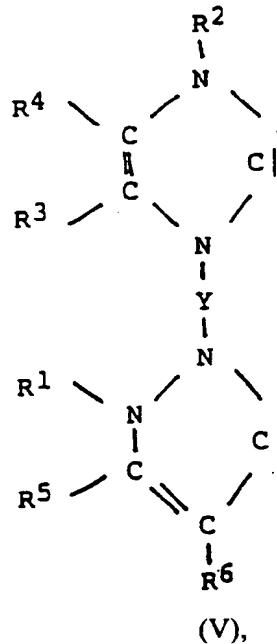
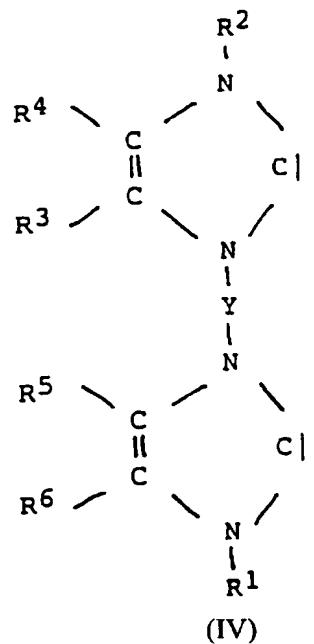


dans laquelle X représente des ligands chargés ou non chargés, à une ou plusieurs liaisons de coordination, liés au palladium comme atome central, et

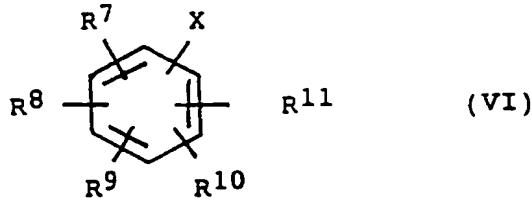
50 L représente des monocarbènes de formule générale



15 ou des dicarbènes de formule générale



2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que X, dans la formule générale (I), représente l'hydrogène, l'ion hydrogène, des halogènes, des ions halogène, des pseudohalogénures, des ions carboxylate, des ions sulfonate, des groupes alkyle de 1 à 7 atomes de carbone, des restes amide, des restes alkylate, des restes acétylacétone, le monoxyde de carbone, le monoxyde d'azote, des nitriles, des isonitriles, des mono- ou dioléfines, des alcynes et des restes aromatiques π.
- 5
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que, dans les formules générales (II), (III), (IV) et (V), R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> représentent les restes méthyle, isopropyle, tert-butyle, benzyle, triphénylméthyle, phényle, tolyle, xylyle et mésityle.
- 10
4. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que, dans les formules générales (II), (III), (IV) et (V), R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> représentent l'hydrogène et le reste méthyle.
- 15
5. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que, dans les formules générales (II), (III), (IV) et (V), R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> ensemble et R<sup>5</sup> et R<sup>6</sup> ensemble représentent les groupements (CH)<sub>4</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>.
- 20
6. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, dans les formules générales (IV) et (V), Y représente un groupe méthylène, diméthylméthylène, diphenylméthylène, 1,3-phénylène et éthylidène.
- 25
7. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, dans les formules générales (IV) et (V), Y représente le groupe diméthylsilylène et le groupe tétraméthyldisilylène.
- 30
8. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que, dans la formule générale (I), a est égal à 1 ou 2.
- 25
9. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que, dans la formule générale (I), b est égal à 1.
- 30
10. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que, dans la formule générale (I), c est un nombre de 0 à 2.
- 35
11. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que, dans la formule générale (I), n représente un nombre de 0 à 2.
12. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que, dans la formule générale (I), A représente des ions halogénure et pseudohalogénure, l'ion téraphénylborate, tétrafluoroborate, hexafluorophosphate, acétate, tetracarbonylcobaltate hexafluoroferrate, tétrachloroferrate, tétrachloroaluminate et tétrachloropaladate.
- 40
13. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que les composés aromatiques halogénés correspondent à la formule générale

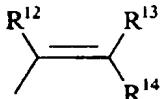


dans laquelle X représente le fluor, le chlore, le bromé, l'iode, les R<sup>7</sup> à R<sup>11</sup> sont indépendamment les uns des autres de l'hydrogène, des restes alkyle de 1 à 8 atomes de carbone, des restes alcoxy de 1 à 8 atomes de carbone, des restes acyloxy de 1 à 8 atomes de carbone, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, le fluor, le chlore, le bromé, l'iode, -OH, -NO<sub>2</sub>, -S(O)O<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, -CN, -COOH, -CHO, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>2</sub>(alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), -SO(alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), -NH<sub>2</sub>, -NH(alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), -N(alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)<sub>2</sub>, -C(hal)<sub>3</sub> (hal = halogène), -NHCO(alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), -COO(alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), -CONH<sub>2</sub>, -CO(alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), -NHCOOH, -NCOO(alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), -COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -COOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -PO(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> et -PO(alkyle en

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>).

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que, dans la formule générale (VI), les R<sup>7</sup> à R<sup>11</sup> sont, indépendamment les uns des autres, de l'hydrogène, des restes alkyle de 1 à 8 atomes de carbone, des restes alcoxy de 1 à 8 atomes de carbone, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, le fluor, le chlore, -NO<sub>2</sub>, -CN, -COOH, -COO(alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), -CONH<sub>2</sub>, -CO(alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), -COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, et -PO(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.
15. Procédé selon la revendication 13 caractérisé en ce que, dans la formule générale (VI), l'un des restes R<sup>7</sup> à R<sup>11</sup> correspond au groupement

10

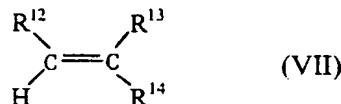


15

dans lequel R<sup>12</sup> représente l'hydrogène, un reste alkyle de 1 à 8 atomes de carbone, un reste alcoxy de 1 à 8 atomes de carbone, le reste phényle ou le fluor, et R<sup>13</sup> et R<sup>14</sup> représentent, indépendamment l'un de l'autre, de l'hydrogène, -CN, -COOH, -COO(alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), -CONH<sub>2</sub>, -CONH(alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), -CON(alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, du fluor, -COOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, (alkyl en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, -PO(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, -PO(alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, -COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -CO(alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), des restes alcoxy de 1 à 4 atomes de carbone, -NH(alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), -PO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub>(alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), -SO<sub>2</sub>(alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) ou —OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

- 25 16. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que, dans la formule générale (VI), R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>10</sup> et R<sup>11</sup> sont identiques et représentent l'hydrogène.
17. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que, dans la formule générale (VI), R<sup>9</sup> est —CH<sub>3</sub>, -OCH<sub>3</sub>, -NO, ou —C(O)H.
- 30 18. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que les oléfines correspondent à la formule générale

35



40 dans laquelle R<sup>12</sup> représente l'hydrogène, un reste alkyle de 1 à 8 atomes de carbone, un reste alcoxy de 1 à 8 atomes de carbone, le reste phényle ou le fluor, et R<sup>13</sup> et R<sup>14</sup> représentent, indépendamment l'un de l'autre, de l'hydrogène, -CN, -COOH, -COO(alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), -CONH<sub>2</sub>, -CONH(alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), -CON(alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, du fluor, -COOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, (alkyl en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, -PO(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, -PO(alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, -COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -CO(alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), des restes alcoxy de 1 à 4 atomes de carbone, -NH(alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), -PO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub>(alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), -SO<sub>2</sub>(alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) ou —OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

- 45 19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que, dans la formule générale (VII), R<sup>12</sup> représente l'hydrogène ou un reste alkyle de 1 à 8 atomes de carbone.
- 50 20. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que, dans la formule générale (VII), R<sup>13</sup> et R<sup>14</sup> sont, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, -CN, -COOH, -COO(alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), -COOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -CO(alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>).
- 55 21. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que, dans la formule générale (VII), R<sup>12</sup> et R<sup>14</sup> sont identiques et représentent l'hydrogène.
22. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 21, caractérisé en ce que la réaction des composés aro-

**EP 0 719 758 B1**

matiques halogénés et des oléfines de départ s'effectue à une température de 20 à 220°C, en particulier de 60 à 180°C, de préférence de 100 à 160°C.

- 5 23. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 22, caractérisé en ce que l'on fixe avec une base l'halogénure d'hydrogène qui se forme lors de la réaction des produits de départ.
24. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 23, caractérisé en ce que la réaction des produits de départ s'effectue dans un solvant aprotique.
- 10 25. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 24, caractérisé en ce que l'on ajoute aux catalyseurs des sels de métaux alcalins, des sels de métaux alcalino-terreux, des sels de métaux de transition du 6<sup>ème</sup> au 8<sup>ème</sup> groupe secondaire du système périodique, ou des sels de tri- ou tétraalkylammonium, -phosphonium ou -arsonium.

15

20

25

30

35

40

45

50

55